

Japan Patent Office Laid Open Patent Publication (A) Publication No. H5-59937  
 Publication Date 9th March 1993

Int.Cl	Identification Code	Japanese Patent Office File No.	FI	Technical Designation
F01N	3/20	H		9150-3G
		K		9150-3G
	3/22 301	B		9150-3G
	3/24	B		9150-3G
		C		9150-3G

Examination: not requested. No of claims: 14 (Total 9 pages)  
 (Cont'd on final page)

Application Number H3-218453

Application Date 29th August 1991

Applicant 000005108  
 Hitachi Seisakusho K.K.  
 6-banchi, Kanda Surugadai 4-chome, Chiyoda-ku, Tokyo-to.

Applicant 000005441  
 Babcock Hitachi K.K.  
 Ote-machi 2-6-2, Chiyoda-ku, Tokyo-to.

Inventor A. Honchi  
 c/o Hitachi Research Centre, Hitachi Seisakusho K.K.,  
 4026-banchi, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaragi-ken.

Inventor T. Ogawa  
 c/o Hitachi Research Centre, Hitachi Seisakusho K.K.,  
 4026-banchi, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaragi-ken.

Agent T. Unuma

(Cont'd on final page)

(Title of the Invention) Engine exhaust purifying device

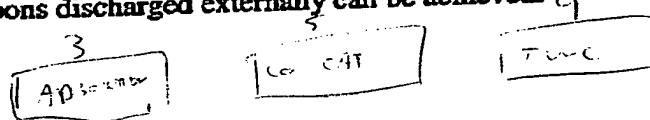
(Abstract)

(Object) To adsorb initially in an adsorbent unburnt hydrocarbons which are discharged in large quantities on engine start-up, and to be able to raise the

temperature of a catalyst rapidly up to its activation temperature, before the hydrocarbons are desorbed from the adsorbent.

(Composition) A catalyst 5 having high carbon monoxide combustion activity is provided between an adsorbent 3 in an exhaust passage 2 and an exhaust-purifying catalyst 4 on the downstream side of the adsorbent 3, and carbon monoxide that has passed through the adsorbent 3 is catalytically burnt, promoting the temperature rise of the exhaust-purifying catalyst 4 and causing it to reach its activation temperature.

(Advantages) Since the exhaust-purifying catalyst reaches its activation temperature before the unburnt hydrocarbons start to be desorbed from the adsorbent, highly efficient purification of unburnt hydrocarbons is possible, and reductions in the amounts of hydrocarbons discharged externally can be achieved.



(Claims)

(Claim 1) In an engine exhaust purifying device wherein an exhaust-purifying catalyst is provided in the exhaust passage of an engine and an adsorbent is provided on the upstream side of the said exhaust-purifying catalyst, an engine exhaust purifying device characterized in that a catalyst having high carbon monoxide combustion activity is provided between the aforementioned exhaust-purifying catalyst and the aforementioned adsorbent, and carbon monoxide is burnt by the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity, promoting temperature rise in the aforementioned exhaust-purifying catalyst and causing it to reach its activation temperature.

(Claim 2) In the engine exhaust purifying device described in Claim 1, an engine exhaust purifying device characterized in that a catalyst having high carbon monoxide combustion activity is contained in the aforementioned exhaust-purifying catalyst.

(Claim 3) In the engine exhaust purifying device described in Claim 2, an engine exhaust purifying device characterized in that one portion of the upstream side of the aforementioned exhaust-purifying catalyst is a catalyst having high carbon monoxide combustion activity.

(Claim 4) In the engine exhaust purifying device described in Claim 2, an engine exhaust purifying device characterized in that the aforementioned exhaust-purifying

catalyst has a multi-layer structure whereby a layer of a catalyst having high carbon monoxide combustion activity is provided in a direction parallel to the exhaust flow.

(Claim 5) In the engine exhaust purifying device described in Claim 1, an engine exhaust purifying device characterized in that an air supply device is provided on the upstream side of the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity and air causing the carbon monoxide to oxidize is supplied by means of the said air supply device.

(Claim 6) In the engine exhaust purifying device described in Claim 5, an engine exhaust purifying device characterized in that the aforementioned air supply device is provided on the upstream side of the adsorbent.

(Claim 7) In the engine exhaust purifying device described in Claim 1, an engine exhaust purifying device characterized in that a carbon monoxide sensor and an oxygen sensor are provided on the upstream side of the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity, and oxygen is supplied to the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity in response to signals from these sensors.

(Claim 8) In the engine exhaust purifying device described in Claim 1, an engine exhaust purifying device characterized in that an oxygen sensor is provided on the downstream side of the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity, and oxygen is supplied to the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity in response to signals for the said oxygen sensor.

(Claim 9) In the engine exhaust purifying device described in Claim 1, an engine exhaust purifying device characterized in that, until the aforementioned exhaust-purifying catalyst reaches its activation temperature, the air-fuel ratio in the engine air supply is controlled such that it is fuel rich to raise the carbon monoxide concentration in the exhaust gas, thereby increasing the carbon monoxide combustion heat of the catalyst having high carbon monoxide combustion activity and shortening the time taken for the exhaust-purifying catalyst to reach its activation temperature.

(Claim 10) In the engine exhaust purifying device described in Claim 1, an engine exhaust purifying device characterized in that the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity is provided with heating means, and the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity is heated

by the aforementioned heating means until the temperature at which carbon monoxide combustion commences.

(Claim 11) In the engine exhaust purifying device described in Claim 10, an engine exhaust purifying device characterized in that the aforementioned heating means involve electrical heating.

(Claim 12) In the engine exhaust purifying device described in Claim 10, an engine exhaust purifying device characterized in that the aforementioned heating means involve heating by means of heat stored in a heat-regenerating material.

(Claim 13) An automobile characterized in that it is fitted with an engine exhaust purifying device as described in any one of Claims 1-12.

(Claim 14) A cogeneration system characterized in that it is fitted with an engine exhaust purifying device as described in any one of Claims 1-12.

(Detailed Description of the Invention)

(0001)

(Industrial Field of the Invention) The present invention relates to a device wherein an adsorbent is provided on the upstream side of an exhaust-purifying catalyst provided in the exhaust passage of an engine, and it concerns an engine exhaust purifying device suitable for promoting temperature rise in the exhaust-purifying catalyst such that it reaches its operating temperature. Furthermore, it also concerns an automobile or a cogeneration system using this device.

(0002)

(Prior Art) In conventional engine exhaust purifying devices, usually, a catalyst is provided in the engine exhaust passage to purify the exhaust gas. However, catalysts do not work effectively until they reach a temperature of approximately 300°C or above, and this means that directly after the engine is started, in other words, when the exhaust gas temperature is low, the exhaust gas cannot be adequately purified. On the other hand, directly after the engine is started, the engine temperature is low and large quantities of unburnt hydrocarbons are discharged. Therefore, methods whereby unburnt hydrocarbons are initially adsorbed by means of an adsorbent and then desorbed and purified by a catalyst when the exhaust temperature has risen, have been disclosed (see Laid-Open Utility Model [Jikkai] No. S60-190923, Laid-Open Patent

190923, Laid-Open Patent Application [Tokkai] No. 63-68713, Laid-Open Patent Application [Tokkai] No. 2-75327, and Laid-Open Patent Application [Tokkai] No. 2-135126). However, the catalyst temperature must be 300°C or above in order to purify the desorbed unburnt hydrocarbons. Therefore, it depends on the positional relationship of the adsorbent and the catalyst, and although a desorption temperature at the adsorbent of at least 300°C or above, or a temperature beyond this, is demanded, in fact, even with adsorbents where adsorption occurs at 300°C or above, this means that the peak adsorption temperature is 300°C or above, and adsorption also occurs at temperatures below this, thus presenting an obstacle to practical application. In other words, since the engine itself is cold immediately after it is started, fuel adheres to the air inlets and cylinder walls, and combustion is incomplete. At the same time, it is necessary to introduce air containing excess fuel in order to start smoothly. Consequently, a large quantity of unburnt hydrocarbons will be contained in the exhaust gas. Furthermore, immediately after starting the engine, the exhaust-purifying catalyst (commonly called a ternary catalyst) will not be warmed up either, and with the catalyst temperature below 300°C, which is its operating temperature, no purification action will be evident. Therefore, the unburnt hydrocarbons emitted in the first two minutes after starting the engine account for a large proportion of the total amount of unburnt hydrocarbons emitted during a journey. On the other hand, automobile exhaust gas restrictions are due to be further tightened, and to meet these, it will be necessary to purify the unburnt hydrocarbons emitted immediately after starting the engine. Therefore, by providing an adsorbent on the upstream side of a conventional catalyst, initially adsorbing in an adsorbent the unburnt hydrocarbons emitted immediately after starting the engine, and then allowing the unburnt hydrocarbons to be desorbed once the catalyst reaches its operating temperature as the engine warms up and the exhaust gas rises in temperature, then it is possible to reduce the total emission of unburnt hydrocarbons simply by adding an adsorbent to a conventional system.

(0003) However, when the unburnt hydrocarbons emitted immediately after starting the engine are desorbed from the adsorbent, if the temperature of the exhaust-purifying catalyst has not reached its activation temperature, the unburnt hydrocarbons will be released into the atmosphere without purification. Examining

the characteristics of hydrocarbon desorption from adsorbents, there is a wide desorption temperature range (for example, approximately 100°C), and so even if the peak temperature is 300°C, for example, desorption will in fact start at 250°C. Consequently, at the temperature where the hydrocarbons start to desorb from the adsorbent, the exhaust-purifying catalyst must be heated up to its activation temperature. Heating of the exhaust-purifying catalyst by means of the temperature rise in the exhaust gas alone is not sufficient for this purpose.

(0004)

(Problem that the Invention Aims to Solve)

In conventional engine exhaust purifying devices, there has been the problem that even if an adsorbent is provided in the engine exhaust passage to adsorb unburnt hydrocarbons, these unburnt hydrocarbons desorb before the catalyst reaches its activation temperature. Therefore, the catalyst should be heated to its activation temperature by the time the unburnt hydrocarbons desorb from the adsorbent. Since the adsorbent adsorbs hydrocarbons, but does not adsorb carbon monoxide, the carbon monoxide passed by the adsorbent should be burnt by the catalyst and used to heat the catalyst. Carbon monoxide has a low ignition temperature in catalytic combustion compared to hydrocarbons, and using a catalyst, combustion can even start at or below 0°C. Furthermore, since exhaust gas contains carbon monoxide in quantities one or two orders of magnitude greater than hydrocarbons, the amount of heat generated by combustion of this carbon monoxide is greater than that produced if combustion of the hydrocarbons is used.

An object of the present invention is to provide an engine exhaust purifying device whereby a catalyst can be heated rapidly to its activation temperature by heat from catalytic combustion of carbon monoxide, before hydrocarbons are desorbed from an adsorbent, thereby enabling hydrocarbons to be purified and the amount of hydrocarbons discharged externally to be reduced. Furthermore, a further object is to provide an automobile and a city energy cogeneration system using this device.

(0006)

(Means for Solving the Problem) In order to achieve the aforementioned objects, in an engine exhaust purifying device wherein an exhaust-purifying catalyst is provided in the exhaust passage of an engine and an adsorbent is provided on the

upstream side of the said exhaust-purifying catalyst, the engine exhaust purifying device relating to the present invention is constituted such that a catalyst having high carbon monoxide combustion activity is provided between the aforementioned exhaust-purifying catalyst and the aforementioned adsorbent, and carbon monoxide is burnt by the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity, promoting temperature rise in the aforementioned exhaust-purifying catalyst and causing it to reach its activation temperature.

(0007) Furthermore, it may also be constituted such that a catalyst having high carbon monoxide combustion activity is contained in the aforementioned exhaust-purifying catalyst.

(0008) Moreover, it may also be constituted such that one portion of the exhaust upstream side of the aforementioned exhaust-purifying catalyst is a catalyst having high carbon monoxide combustion activity.

(0009) Furthermore, it may also be constituted such that the aforementioned exhaust-purifying catalyst has a multi-layer structure whereby a layer of a catalyst having high carbon monoxide combustion activity is provided in a parallel direction to the exhaust flow.

(0010) Moreover, it may also be constituted such that an air supply device is provided on the upstream side of the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity, and air causing the carbon monoxide to oxidize is supplied by means of the said air supply device.

(0011) Furthermore, it may also be constituted such that the aforementioned air supply device is provided on the upstream side of the adsorbent.

(0012) Moreover, it may also be constituted such that a carbon monoxide sensor and an oxygen sensor are provided on the upstream side of the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity, and oxygen is supplied to the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity in response to signals from these sensors.

(0013) Furthermore, it may also be constituted such that an oxygen sensor is provided on the downstream side of the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity, and oxygen is supplied to the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity in response to signals for the said oxygen sensor.

(0014) Moreover, it may also be constituted such that, until the aforementioned exhaust-purifying catalyst reaches its activation temperature, the air-fuel ratio in the engine air supply is controlled such that it is fuel rich to raise the carbon monoxide concentration in the exhaust gas, thereby increasing the carbon monoxide combustion heat of the catalyst having high carbon monoxide combustion activity and shortening the time taken for the exhaust-purifying catalyst to reach its activation temperature.

(0015) Furthermore, it may also be constituted such that the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity is provided with heating means, and the aforementioned catalyst having high carbon monoxide combustion activity is heated by the aforementioned heating means until the temperature at which carbon monoxide combustion commences.

(0016) Moreover, it may also be constituted such that the aforementioned heating means involve electrical heating.

(0017) Furthermore, it may also be constituted such that the aforementioned heating means involve heating by means of heat stored in heat-regenerating material.

(0018) Moreover, it may also be constituted such that a car is fitted with an engine exhaust purifying device as described in any one of Claims 1-12.

(0019) Furthermore, it may also be constituted such a cogeneration system is fitted with an engine exhaust purifying device as described in any one of Claims 1-12.

(0020)

(Action) By means of the present invention, when engine exhaust gas passes through the adsorbent, hydrocarbons are removed by adsorption, carbon monoxide which passes on without being adsorbed is burnt by a catalyst having high carbon monoxide combustion activity, and this combustion heat raises the temperature of the catalyst. Carbon monoxide is contained in the exhaust gas in larger quantity than hydrocarbons, and it also generates greater combustion heat. Furthermore, since the temperature at which the carbon monoxide starts to combust is lower than for hydrocarbons, its combustion starts readily. In structural terms, the catalyst having high carbon monoxide combustion activity is positioned downstream from the adsorbent, and the carbon monoxide combusts here. Thereby, the exhaust gas temperature is raised and it becomes easier to purify the hydrocarbons by means of the exhaust-purifying catalyst. Furthermore, by adding the catalyst having high carbon monoxide combustion activity to the exhaust upstream portion of the exhaust-



purifying catalyst, not only is the exhaust gas temperature raised, but also heating of the exhaust-purifying catalyst is promoted by means of thermal conduction.

Similarly, if the catalyst having high carbon monoxide combustion activity is mixed with, or arranged in parallel with, the exhaust-purifying catalyst, heating of the exhaust-purifying catalyst is efficiently promoted by means of thermal conduction.

(0021) Furthermore, it is desirable to supply air in the exhaust gas so that the carbon monoxide combusts efficiently at the catalyst, and ideally, the volume of air supplied should be controlled by detecting the carbon monoxide concentration in the exhaust gas. However, by providing an oxygen sensor on the downstream side of the catalyst having high carbon monoxide combustion activity and detecting the oxygen concentration in the exhaust gas at the catalyst outlet, the oxygen can be controlled so that a certain amount of oxygen is contained after combustion. Furthermore, the supply of air must be implemented from immediately after starting the engine until desorption of the hydrocarbons adsorbed in the adsorbent is completed. By doing this, it becomes possible to burn and purify both the carbon monoxide and the desorbed hydrocarbons with good efficiency.

(0022) An air supply device should be located on the upstream side of the catalyst having high carbon monoxide combustion activity. Moreover, more desirably, it should be located on the upstream side of the adsorbent. This is because the adsorbent itself may have some combustion activity, in which case, by supplying air to the upstream side of the adsorbent, it is possible to burn and purify a portion of the hydrocarbons at the adsorbent when they are desorbed. Furthermore, it also improves the mixture of air and exhaust gas.

(0023)

(Embodiment) Embodiment 1 of the present invention is described with reference to Fig.1.

(0024) As shown in Fig.1, a ternary catalyst 4 (1.0 litre volume) as generally used in automobiles as an exhaust-purifying catalyst was placed in the exhaust passage 2 of a gasoline engine 1, an adsorbent 3 was placed upstream therefrom, and a catalyst 5 having high carbon monoxide combustion activity was placed between the exhaust-purifying catalyst and the adsorbent. The adsorbent was manufactured by mixing aluminazol and water with an H-type mordenite to form a slurry, and then coating this onto a [cordelite] [\*] monolith carrier (1.0 litre volume, 400 cells/in<sup>2</sup>). After

coating, it was dried for one hour at 100°C, and then sintered for three hours at 500°C. The coating, drying and sintering processes were repeated until the H-type mordenite in total formed 140 g/litre. The catalyst having high carbon monoxide combustion activity was manufactured by coating an alumina catalyst supported with 0.5 wt% palladium onto a [cordelite\*] monolith carrier (0.2 litre volume, 400 cells/in<sup>2</sup>). After coating, it was dried for one hour at 100°C and then sintered for two hours at 700°C. The coating, drying and sintering processes were repeated until the coating volume was 20 wt%.

([\*] NOTE: *suggested translation for unknown material name: "kojeraito" - TRANS.*)

(0025) Furthermore, an air supply device 6 was connected to the upstream side of the adsorbent via a variable-flow control valve 7. An oxygen sensor 8 was installed in the exhaust passage at the outlet of the catalyst having high carbon monoxide combustion activity, and an oxygen sensor 9 was installed at the [site of the] adsorbent. Signals from temperature sensor 9 and oxygen sensor 8, and the exhaust gas flow-rate as calculated from the engine revolutions were input to control unit 10, such that air supply device 6 could be controlled on the basis of these signals. When the adsorbent temperature is at or above the temperature where the unburnt hydrocarbons are completely desorbed, the air supply device is halted and the air-fuel ratio in the engine air supply is controlled in accordance with the signal from oxygen sensor 8.

(0026) In the present embodiment, the catalyst temperature was raised to its activation temperature and above by the combustion heat of the carbon monoxide, before the unburnt hydrocarbons started to desorb from the adsorbent. When hydrocarbon adsorption capacity was evaluated for a variety of adsorbents, it was found that there was virtually no adsorption of carbon monoxide with adsorbents having a high adsorption capacity for hydrocarbons. Furthermore, considering that the concentration of carbon monoxide in the exhaust gas is one to two orders of magnitude greater than the hydrocarbons, and the combustion heat of carbon monoxide is approximately one fifth that of hydrocarbons, a sufficient thermal output can be expected. Therefore, if the catalyst can be heated by the combustion heat of carbon monoxide that has passed through the adsorbent, then it is possible to raise the temperature of the catalyst to its activation temperature without waiting for the

exhaust gas temperature to rise, and it was thought that despite the fact that the catalyst is downstream from the adsorbent, the catalyst temperature could still be raised above the adsorbent temperature. In order to burn the carbon monoxide at low temperatures, it is necessary to provide a catalyst having excellent carbon monoxide combustion activity on the downstream side of the adsorbent. This is because although conventional ternary catalysts themselves have carbon monoxide combustion activity, since they also perform purification of hydrocarbons and nitrogen oxides, their initial combustion temperature for carbon monoxide is high compared to standard catalysts designed specially for carbon monoxide combustion. Furthermore, sufficient oxygen is required for carbon monoxide combustion to proceed efficiently, and at the least, an air supply device must be provided on the upstream side of the catalyst having high carbon monoxide combustion activity. Moreover, to control the supplied air volume and make the air supply device operate efficiently, it is desirable to provide an oxygen sensor and a carbon monoxide sensor in the exhaust passage. However, whilst oxygen sensors are currently being fitted to automobiles, there is no example of a carbon monoxide sensor being fitted. Therefore, a method should be adopted whereby the carbon monoxide concentration is estimated from the air-fuel ratio of the air supply to the engine, the engine temperature, the engine revolutions, and the like, and the supplied air volume is controlled in accordance with the oxygen concentration in the exhaust gas, or a method whereby a sensor is placed downstream from the catalyst having high carbon monoxide combustion activity and air is supplied such that unreacted oxygen is always observed on the downstream side.

(0027) Furthermore, although the carbon monoxide concentration in the exhaust gas is a high value (approximately 6%) immediately after the engine is started, later it falls to roughly 1%. Accordingly, in order to promote heating of the catalyst by means of carbon monoxide combustion, it is desirable for the air-fuel ratio in the air supply to be kept fuel rich to maintain a high concentration of carbon monoxide in the exhaust gas, until the catalyst temperature is sufficient. Standard air-fuel ratio control is conducted in accordance with the output from the oxygen sensor to keep the carbon monoxide concentration high. If an air supply device is positioned upstream from the catalyst to supply air, it is desirable for the air supply device to be located on

the upstream side of the adsorbent, in order to produce a uniform mixture of exhaust gas and air.

(0028) Among catalysts showing activity in carbon monoxide combustion, catalysts which are active even below 0°C are known, but in cases where, due to problems of thermal resistance, toxicity, or the like, a material with a high initial combustion temperature (for example, around 150°C) has to be used, this catalyst must be heated and its temperature raised at least to the initial combustion temperature. One method for this is heating by means of electricity or heat regeneration. In this case, the heating should raise the catalyst temperature to the initial combustion temperature for carbon monoxide, and when compared to heating the catalyst by electricity or heat regeneration alone, this method is preferable as it uses less energy.

(0029) Embodiment 2 of the present invention is now described with reference to Fig.2.

(0030) As shown in Fig.2, the point of difference from Embodiment 1 is the fact that a catalyst 5 having high carbon monoxide combustion activity is placed at the exhaust outlet of the exhaust-purifying catalyst. The structure of this exhaust-purifying catalyst 11 is shown in Fig.3. The catalyst 5 having high carbon monoxide combustion activity is provided at the exhaust inlet in Fig.3, apart from which it is a standard ternary catalyst 4. The volume of the catalyst having high carbon monoxide combustion activity is 0.2 litre, and the volume of the ternary catalyst is 0.8 litre, making a total volume of 1.0 litre. The catalyst having high carbon monoxide combustion activity was prepared following the same method as in Embodiment 1. In this case, an oxygen sensor 8 is placed on the upstream side of the catalyst having high carbon monoxide combustion activity and on the basis of its signal, an air supply device 6 and a variable-flow control valve 7 are controlled such that sufficient oxygen is contained in the exhaust gas. In this case also, the air supply device is halted when the adsorbent temperature reaches the temperature where desorption of the unburnt hydrocarbons is completed, and the air-fuel ratio of the engine air supply is controlled on the basis of the signal from oxygen sensor 8.

(0031) Embodiment 3 of the present invention is now described.

(0032) Using the device according to Embodiment 2 shown in Fig.2, a different exhaust-purifying catalyst 11 to that in Embodiment 2 was employed. Specifically, as

shown in Fig.4, the catalyst used was prepared by mixing together a ternary catalyst powder and a catalyst having high carbon monoxide combustion activity and coating this mixture onto a [cordelite] monolith carrier (1.0 litre volume, 400 cells/in<sup>2</sup>). The preparation method and catalyst powder were the same as in Embodiment 1. Furthermore, the other conditions were the same as in Embodiment 2. A fourth embodiment of the present invention is now described.

(0033) Using the device according to Embodiment 2 shown in Fig.2, a different exhaust-purifying catalyst 11 to that in Embodiments 2 and 3 was employed.

Specifically, as shown in Fig.5, a catalyst having high carbon monoxide combustion activity was coated in 100 cell unit bands onto a [cordelite] monolith carrier (1.0 litre volume, 400 cells/in<sup>2</sup>), which also provided an exhaust-purifying catalyst at equal intervals. The other cells were coating with a standard ternary catalyst powder. In this case, the total volume of cells coated with catalyst having high carbon monoxide combustion activity was 0.1 litre.

(0034) Embodiment 5 of the present invention is now described with reference to Fig.6.

(0035) As shown in Fig.6, the point of difference from Embodiment 1 is that an oxygen sensor 8 and a carbon monoxide sensor 12 are provided between an adsorbent 3 and a catalyst 5 having high carbon monoxide combustion activity. The supplied air volume was controlled using these sensors. Specifically, the carbon monoxide concentration and oxygen concentration were detected and air was supplied such that the oxygen concentration was always sufficient for the carbon monoxide to be burnt completely. Since the carbon monoxide must be burnt, excess air was supplied at all times bearing the carbon monoxide ratio in mind.

(0036) Embodiment 6 of the present invention is now described.

(0037) Using the same device as in Embodiment 1 shown in Fig.1, for one minute after starting the engine, the carbon monoxide concentration in the exhaust gas was kept at 3% or above by maintaining a fuel-rich air-fuel ratio in the engine air supply. Under normal control, immediately after starting the engine, the concentration of carbon monoxide in the exhaust gas reaches approximately 6%, but after about 20 seconds, it falls to around 1%. This level was kept at 3% or above by controlling the air-fuel ratio. Other controls were the same as in Embodiment 1.

(0038) Embodiment 7 of the present invention is now described with reference to Fig.7.

(0039) As shown in Fig.7, the point of difference from Embodiment 1 is the fact that the catalyst 5 having high carbon monoxide combustion activity can be heated by electricity. Catalyst 5 is electrically heated by means of a power source 13. The power source is connected to a control unit 10, and furthermore, a temperature sensor 9' is located at the catalyst 5 having high carbon monoxide combustion activity. When the temperature of the catalyst 5 having high carbon monoxide combustion activity is lower than the carbon monoxide combustion starting temperature, current from the power source is passed through a heater mounted in the catalyst, and the temperature is raised to the carbon monoxide combustion starting temperature. Apart from this heating of the catalyst 5 having high carbon monoxide combustion activity, it is the same as Embodiment 1.

(0040) Embodiment 8 of the present invention is now described with reference to Fig.8.

(0041) As shown in Fig.8, the point of difference from Embodiment 1 is the fact that a heat-regenerating material 14 is provided at the catalyst 5 having high carbon monoxide combustion activity. Calcium oxide ( $\text{CaO}$ ) is used as the heat-regenerating material 14, and when the catalyst temperature is to be raised, water is added to the calcium oxide, and the reaction heat from its conversion to calcium hydroxide ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) is used. During normal running of the engine, namely, when the catalyst temperature is high, the calcium hydroxide reverts to calcium oxide, and therefore it can be used again for raising the catalyst temperature. Control is effected by detecting the catalyst temperature by means of a temperature sensor 9' provided at the catalyst having high carbon monoxide combustion activity, and supplying water to the heat-regenerating material 14 by means of a water supply device 15 when the catalyst temperature is below the carbon monoxide combustion starting temperature. The amount of water added is calculated from the temperature rise required by control unit 10, which controls the water supply device.

(0042) Moreover, whilst chemical reaction heat is used for the heat-regenerating material in the present embodiment, it is also possible to use the latent heat from materials with a large thermal capacity, or solid-liquid phase changes, or the like. In this case, heat is stored in the heat-regenerating material when the catalyst is hot, and

heat loss is prevented so that heat emission when the engine is off is a minimum, thus suppressing a fall in the catalyst temperature so that the catalyst temperature is still high when the engine is restarted.

(0043) Furthermore, since the combustion starting temperature for carbon monoxide varies depending on the catalyst, it is sometimes necessary, depending on the catalyst, for the catalyst having high carbon monoxide combustion activity to be heated, and in this case, electricity or heat regeneration may be used. The energy supplied is low compared to when electricity or heat regeneration alone are used to heat the catalyst.

(0044) As Comparative Example 1, the catalyst having high carbon monoxide combustion activity 5 was removed from the device according to Embodiment 1 shown in Fig.1, and the device was controlled in the same way as in Embodiment 1.

(0045) Thereupon, in order to compare the exhaust purification performance of the engine exhaust purifying devices described in Embodiments 1 to 8 and Comparative Example 1, cold start experiments were conducted using an engine bench.

Specifically, using an engine which had been left for at least 12 hours or more since last stopping, the engine was started, idled, accelerated and run at 60 km/h., and the unburnt hydrocarbons emitted were analyzed. By comparing the total amount of unburnt hydrocarbons emitted during the experiment, the engine purification performance of the engine exhaust purification systems was evaluated. The results are shown in Fig.9. The vertical axis of this graph shows respective values when the total unburnt hydrocarbon emissions in the case of Comparative Example 1 is taken as 1. It can be seen that the total hydrocarbon emissions in the embodiments are lower than in Comparative Example 1. It appears that purification efficiency is raised when a catalyst having high carbon monoxide combustion activity is provided.

(0046) Furthermore, in the foregoing, the combustion of carbon monoxide in particular was explained and a catalyst having high carbon monoxide combustion activity was described as the catalyst, but in fact it is desirable for it also to have high hydrocarbon combustion activity. This is because, thereby, combustion heat not only from carbon monoxide, but also from hydrocarbons that pass through without being adsorbed, can be used to heat the catalyst. Furthermore, in the embodiments, a [cordelite] monolith carrier is used, but a metal monolith carrier may also be used, and because of the high thermal conductivity, this brings even greater advantages.

(0047)

(Advantages of the Invention) According to the engine exhaust purifying device of the present invention, unburnt hydrocarbons emitted in large quantities upon engine start-up are adsorbed in an adsorbent, carbon monoxide which passes through without being adsorbed is burnt by means of a catalyst having high carbon monoxide combustion activity, thereby promoting temperature rise in an exhaust-purifying catalyst, and the exhaust-purifying catalyst reaches a temperature at or above its activation temperature by the time the unburnt hydrocarbons start to desorb from the adsorbent. Thereby, it is possible to reduce the amount of hydrocarbons emitted into the atmosphere.

**(Brief Description of the Drawings)**

(Fig.1) A compositional diagram showing Embodiment 1 of the present invention.  
(Fig.2) A compositional diagram showing Embodiment 2 of the present invention.  
(Fig.3) A diagram showing the principal elements of Fig.2.  
(Fig.4) A diagram showing a further embodiment of the principal elements of Fig.2.  
(Fig.5) A diagram showing a further embodiment of the principal elements of Fig.2.  
(Fig.6) A compositional diagram showing Embodiment 5 of the present invention.  
(Fig.7) A compositional diagram showing Embodiment 7 of the present invention.  
(Fig.8) A compositional diagram showing Embodiment 8 of the present invention.  
(Fig.9) A diagram showing a comparison between the respective embodiments of the present invention and a comparative example.

**(Description of the Symbols)**

- 1 petrol engine
- 2 exhaust passage
- 3 adsorbent
- 4 exhaust-purifying catalyst
- 5 catalyst having high carbon monoxide combustion activity
- 6 air supply device
- 7 variable-flow control valve
- 8 oxygen sensor
- 9 temperature sensor
- 9' temperature sensor



- 10 control unit
- 11 exhaust-purifying catalyst containing catalyst having high carbon monoxide combustion activity
- 12 carbon monoxide sensor
- 13 power source
- 14 heat regenerating material
- 15 water supply device

### TRANSLATION OF WORDING ON DRAWINGS

[Fig.3-Fig.5] [wording on left-hand side:]

Direction of exhaust gas flow

[Fig.9] [wording on bottom of graph from left to right]

Embodiment 1

Embodiment 2

Embodiment 3

Embodiment 4

Embodiment 5

Embodiment 6

Embodiment 7

Embodiment 8

Comparative Example 1

---

(cont'd from front page)

Int.Cl	Identification Code	Japanese Patent Office File No.	FI	Technical Designation
F 01 N	3/24	E		9150-3G
		L		9150-3G
	3/28 301	P		9150-3G

出し、その温度が一酸化炭素燃焼開始温度よりも低い場合は、蓄熱剤14に水が水供給装置15により供給される。水添加量は昇温すべき温度を制御ユニット10により計算して、水供給装置を制御する。

【0042】なお、本実施例においては、蓄熱剤に化学反応熱を利用したが、熱容量の大きい材料あるいは固体-液体等の相変化の潜熱を使用することも可能である。その場合には、触媒が高温のときに蓄熱剤に熱を蓄えさせ、エンジン停止時の放熱を最小限にするように断熱し、触媒温度の低下を抑制して、再度エンジンを起動する場合においても触媒温度が高いようにする。

【0043】また一酸化炭素の燃焼開始温度は、触媒によって異なるため、触媒によっては一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を加熱する必要がある場合もあり、その際には電気あるいは蓄熱によればよい。電気あるいは蓄熱だけで触媒を加熱することと比較すると、供給エネルギーは少なくてよい。

【0044】比較例1として図1に示した実施例1の装置から一酸化炭素燃焼活性の高い触媒5を取外し、実施例1と同様に制御した。

【0045】次に実施例1から8、並びに比較例1に示したエンジン排気浄化装置の排気浄化性能を比較するため、エンジンベンチによって、コールドスタート試験を実施した。すなわち、停止後少なくとも12時間以上放置したエンジンを用い、始動、アイドル、加速、60km/h走行を行い、排出される未燃炭化水素を分析した。試験中に排出された全未燃炭化水素量を比較することにより、エンジン排気浄化システムの排気浄化性能を評価した。結果を図9に示す。図の縦軸は比較例1の場合に排出された全未燃炭化水素量を1にしたときの値である。比較例1に比べて、実施例における全炭化水素量が少なくなることがわかる。一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を設けたことにより、浄化効率が向上したためと考えられる。

【0046】なお、前記では特に一酸化炭素の燃焼について説明し、触媒については一酸化炭素燃焼活性の高い触媒と記載しているが、実際には炭化水素燃焼活性も高いことが好ましい。それにより、一酸化炭素のみならず、吸着されずに通過してきた炭化水素の燃焼熱をも触媒の昇温に利用できるからである。また、実施例では、コーゼライト製モノリス担体を使用しているが、メタ

ル製モノリス担体を使用してもよく、熱伝導率が高いためさらに効果が大である。

【0047】

【発明の効果】本発明のエンジン排気浄化装置によれば、エンジン起動時大量に排出される未燃炭化水素を吸着剤に吸着させ、吸着されずに通過してくる一酸化炭素を、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒で燃焼させて、排気浄化用触媒の温度上昇を促進させ、未燃炭化水素が吸着剤から脱着を開始するまでに、排気浄化用触媒を活性化温度以上の温度に到達させる。これにより、大気に放出される炭化水素量を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1を示す構成図である。

【図2】本発明の実施例2を示す構成図である。

【図3】図2の要部を示す図である。

【図4】図2の要部の他の実施例を示す図である。

【図5】図2の要部の他の実施例を示す図である。

【図6】本発明の実施例5を示す構成図である。

【図7】本発明の実施例7を示す構成図である。

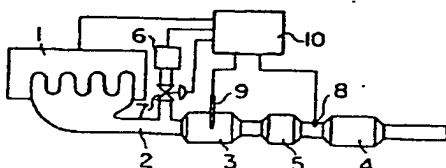
【図8】本発明の実施例8を示す構成図である。

【図9】本発明のそれぞれの実施例と比較例との比較を示す図である。

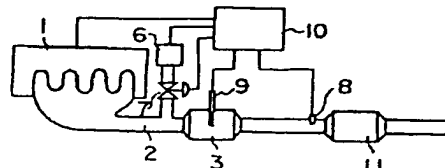
【符号の説明】

- 1 ガソリンエンジン
- 2 排気通路
- 3 吸着剤
- 4 排気浄化用触媒
- 5 一酸化炭素燃焼活性の高い触媒
- 6 空気供給装置
- 7 可変流量制御弁
- 8 酸素センサ
- 9 温度センサ
- 9' 温度センサ
- 10 制御ユニット
- 11 一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を含んだ排気浄化用触媒
- 12 一酸化炭素センサ
- 13 電源
- 14 蓄熱剤
- 15 水供給装置

【図1】



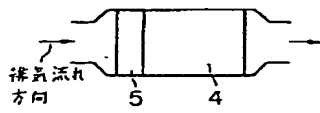
【図2】



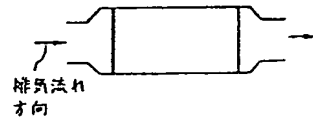
(7)

特開平5-59937

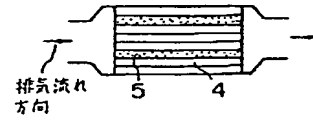
【図3】



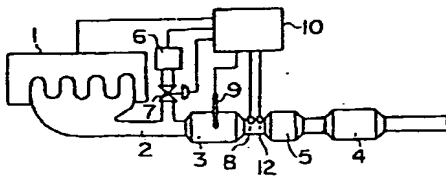
【図4】



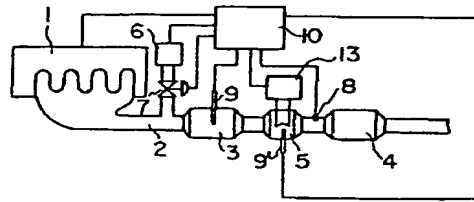
【図5】



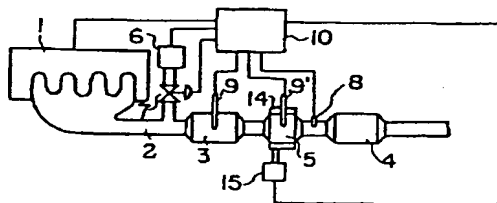
【図6】



【図7】



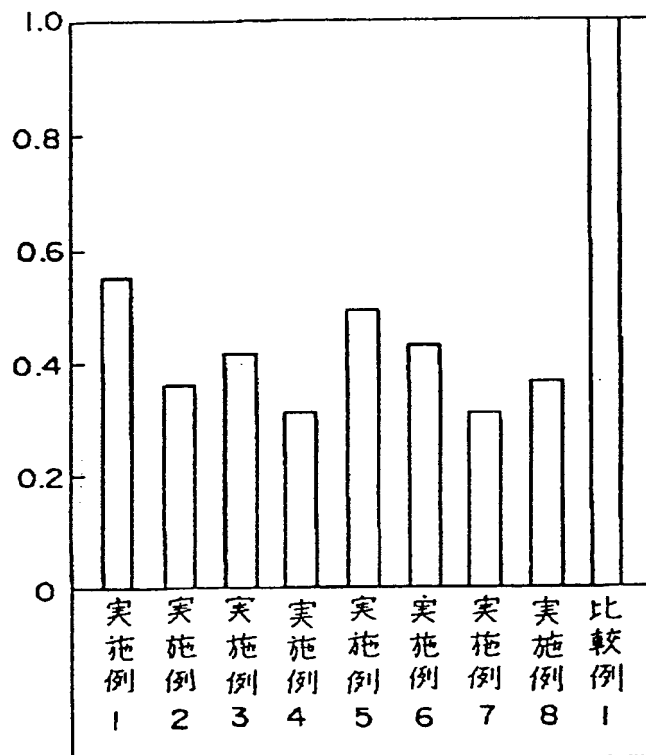
【図8】



(8)

特開平5-59937

【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

F 0 1 N 3/24

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

E 9150-3G

L 9150-3G

3/28

3 0 1 P 9150-3G

(72)発明者 渡辺 紀子

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山下 寿生

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 黒田 修

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 宮寺 博

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-59937

(43) 公開日 平成5年(1993)3月9日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/20		H 9150-3G		
		K 9150-3G		
3/22	3 0 1	B 9150-3G		
3/24		B 9150-3G		
		C 9150-3G		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-218453

(22) 出願日 平成3年(1991)8月29日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000005441

バブコック日立株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 本地 章夫

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 小川 敏雄

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 鶴沼 辰之

最終頁に続く

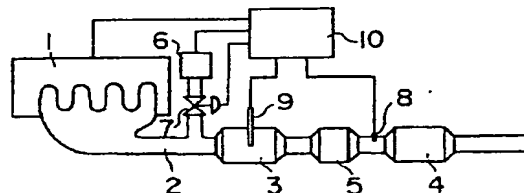
(54) 【発明の名称】 エンジン排気浄化装置

(57) 【要約】

【目的】 エンジン起動時に大量に排出される未燃炭化水素を一旦吸着剤に吸着させ、吸着剤から炭化水素が脱着する前に、触媒を活性化温度まで急速に温度上昇可能とする。

【構成】 排気通路2の吸着剤3の下流側の吸着剤3と排気浄化用触媒4との間に、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒5を配設し、吸着剤3を通過してきた一酸化炭素を触媒燃焼させ、排気浄化用触媒4の温度上昇を促進させて活性化温度に到達させる。

【効果】 吸着剤から未燃炭化水素が脱着を開始するまでに、排気浄化用触媒が活性化温度に到達するため、未燃炭化水素を効率よく浄化でき、外部に放出される炭化水素量の低減を図ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エンジンの排気通路に排気浄化用触媒が配置され、該排気浄化用触媒の上流側に吸着剤が配設されてなるエンジン排気浄化装置において、前記排気浄化用触媒と前記吸着剤との間に一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を設け、エンジン起動直後に排出される未燃炭化水素を前記吸着剤で吸着し、かつ一酸化炭素を前記一酸化炭素燃焼活性の高い触媒で燃焼させ、前記排気浄化用触媒の温度上昇を促進させて活性化温度に到達させることを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項2】 請求項1記載のエンジン排気浄化装置において、前記排気浄化用触媒に一酸化炭素燃焼活性の高い触媒が含有されていることを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項3】 請求項2記載のエンジン排気浄化装置において、前記排気浄化用触媒の排気上流側の一部が一酸化炭素燃焼活性の高い触媒であることを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項4】 請求項2記載のエンジン排気浄化装置において、前記排気浄化用触媒に一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の層が排気の流れ方向に並列に配設されている多層構造であることを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項5】 請求項1記載のエンジン排気浄化装置において、前記一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の上流側に空気供給装置を配設し、一酸化炭素を酸化させる空気を該空気供給装置より供給することを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項6】 請求項5記載のエンジン排気浄化装置において、前記空気供給装置が吸着剤の上流側に配置されることを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項7】 請求項1記載のエンジン排気浄化装置において、前記一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の上流側に一酸化炭素センサ及び酸素センサが配置され、これらのセンサの信号に応じて酸素を前記一酸化炭素燃焼活性の高い触媒に供給することを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項8】 請求項1記載のエンジン排気浄化装置において、前記一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の下流側に酸素センサが配置され、該酸素センサの信号に応じて酸素を前記一酸化炭素燃焼活性の高い触媒に供給することを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項9】 請求項1記載のエンジン排気浄化装置において、前記排気浄化用触媒が活性化温度に到達するまで、エンジン吸気の空燃比を燃料リッチに制御して排気中の一酸化炭素濃度を高め、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の一酸化炭素の燃焼熱量を大きくして前記排気浄化用触媒の活性化温度に到達する時間を短縮することを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項10】 請求項1記載のエンジン排気浄化装置において、前記一酸化炭素燃焼活性の高い触媒が加熱手

段を有し、一酸化炭素の燃焼開始温度まで前記一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を前記加熱手段により加熱することを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項11】 請求項10記載のエンジン排気浄化装置において、前記加熱手段は電気加熱であることを特徴とするエンジン排気浄化装置。

【請求項12】 請求項10記載のエンジン排気浄化装置において、前記加熱手段は蓄熱剤に蓄えられた熱による加熱であることを特徴とするエンジン排気浄化装置。

10 【請求項13】 請求項1～12のいずれか1項記載のエンジン排気浄化装置を備えたことを特徴とする自動車。

【請求項14】 請求項1～12のいずれか1項記載のエンジン排気浄化装置を備えたことを特徴とするコジェネレーションシステム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エンジンの排気通路に設けられた排気浄化用触媒の上流側に吸着剤を配設した装置に係り、排気浄化用触媒の温度上昇を促進し、動作温度に到達させるのに好適なエンジン排気浄化装置に関する。また、この装置を用いた自動車、コジェネレーションシステムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のエンジン排気浄化装置においては、エンジンの排気ガスを浄化するため、通常その排気通路に触媒が設けられている。しかし、触媒は約300℃以上の温度に達しないと有効に動作せず、エンジン起動直後、すなわち排気ガス温度が低い場合は、排気ガスを十分に浄化できないことになる。一方、エンジン起動直後はエンジン温度も低く、多量の未燃炭化水素が排出される。そこで、吸着剤により未燃炭化水素を一旦吸着し、排気温度が上昇したときに脱着させて触媒で浄化する方法が開示されている（実開昭60-190923号公報、特開昭63-68713号公報、特開平2-75327号公報及び特開平2-135126号公報参照）。しかし、脱着した未燃炭化水素を浄化するためには、触媒温度が300℃以上でなければならない。従って、吸着剤と触媒の位置関係により異なるが、吸着剤の脱着温度は少なくとも300℃以上あるいはそれ以上の温度が要求されることになるが、実際は300℃以上で脱着する吸着剤でも、脱着のピーク温度が300℃以上ということであり、これ以下の温度でも脱着が生じており、これが実用化の妨げとなっている。すなわちエンジン起動直後はエンジン自体が冷えているため、吸気弁、筒内壁に燃料が付着するとともに、燃焼が不十分である。同時に、起動を順調にするため燃料が過剰の吸気を導入する必要がある。従って、排気に多量の未燃炭化水素が含まれることになる。また、エンジン起動直後は排気浄化用触媒（通常は三元触媒）も暖まっておらず、触

煤温度は動作温度である300℃以下であり、浄化作用を示さない。そのため、エンジン起動後2分間に排出される未燃炭化水素量は、走行中に排出される全未燃炭化水素量の中で大きな割合を占めている。一方、自動車排ガス規制が一層強化されることになっており、これに対応するためにはエンジン起動直後に排出される未燃炭化水素を浄化する必要がある。そのため、従来の触媒の上流側に吸着剤を設け、エンジン起動直後に排出される未燃炭化水素を一旦吸着剤に吸着させ、エンジンが暖まって排気温度が上昇し、触媒がその動作温度に到達した後に、未燃炭化水素を脱着するようにすれば、従来システムに吸着剤を追加するだけで、排出される全未燃炭化水素量を低減することが可能である。

【0003】しかし、エンジン起動直後に排出された未燃炭化水素が吸着剤から脱着するとき、排気浄化用触媒の温度が活性化温度に到達していなければ、浄化されずに大気に放出されてしまう。吸着剤からの炭化水素脱着特性を調べると、脱着温度範囲は広く（たとえば100℃程度）、そのピーク温度がたとえば300℃であっても実際は250℃から脱着を開始する。従って、吸着剤から炭化水素が脱着を開始する温度で、排気浄化用触媒を活性化温度にまで昇温させなければならない。そのため、排気温度の上昇による排気浄化用触媒の昇温を待っているだけでは不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のエンジン排気浄化装置にあっては、エンジンの排気通路に吸着剤を設けて未燃炭化水素を吸着しても触媒が活性化温度に達するまでに未燃炭化水素を脱着する問題点があった。そこで、吸着剤から未燃炭化水素が脱着するまでに触媒を活性化温度にまで昇温できればよいことになる。吸着剤は炭化水素を吸着するが、一酸化炭素を吸着しないことから、吸着剤を通り抜けてきた一酸化炭素を触媒で燃焼させて、触媒の昇温に利用すればよい。一酸化炭素は炭化水素に比べて触媒燃焼の着火温度が低く、触媒によっては0℃以下でも燃焼を開始する。また、排気には炭化水素に比べて1桁から2桁多い一酸化炭素が含まれているため、この一酸化炭素の燃焼により発生する熱量も、炭化水素の燃焼による場合よりも大きい。

【0005】本発明の目的は、吸着剤から炭化水素が脱着する前に、触媒を一酸化炭素の触媒燃焼熱で早急に活性化温度にまで昇温させて、炭化水素を浄化し、外部に放出される炭化水素量を低減することのできるエンジン排気浄化装置を提供することにある。また、他の目的として、この装置を用いた自動車、並びに都市エネルギーコジェネレーションシステムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本発明に係るエンジン排気浄化装置は、エンジンの排気通路に排気浄化用触媒が配置され、排気浄化用触媒

の上流側に吸着剤が配設されてなるエンジン排気浄化装置において、排気浄化用触媒と吸着剤との間に一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を設け、エンジン起動直後に排出される未燃炭化水素を吸着剤で吸着し、かつ一酸化炭素を一酸化炭素燃焼活性の高い触媒で燃焼させ、排気浄化用触媒の温度上昇を促進させて活性化温度に到達させる構成とする。

【0007】そして排気浄化用触媒に一酸化炭素燃焼活性の高い触媒が含有されている構成とする。

10 【0008】また排気浄化用触媒の排気上流側の一部が一酸化炭素燃焼活性の高い触媒である構成でもよい。

【0009】さらに排気浄化用触媒に一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の層が排気の流れ方向に並列に配設される多層構造である構成でもよい。

【0010】そして一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の上流側に空気供給装置を配設し、一酸化炭素を酸化させる空気を空気供給装置より供給する構成でもよい。

【0011】また空気供給装置が吸着剤の上流側に配置される構成でもよい。

20 【0012】さらに一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の上流側に一酸化炭素センサ及び酸素センサが配置され、これらのセンサの信号に応じて酸素を一酸化炭素燃焼活性の高い触媒に供給する構成でもよい。

【0013】そして一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の下流側に酸素センサが配置され、酸素センサの信号に応じて酸素を一酸化炭素燃焼活性の高い触媒に供給する構成でもよい。

30 【0014】また排気浄化用触媒が活性化温度に到達するまで、エンジン吸気の空燃比を燃料リッチに制御して排気中の一酸化炭素濃度を高め、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の一酸化炭素の燃焼熱量を大きくして排気浄化用触媒の活性化温度に到達する時間を短縮する構成でもよい。

【0015】さらに一酸化炭素燃焼活性の高い触媒が加熱手段を有し、一酸化炭素の燃焼開始温度まで一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を加熱手段により加熱する構成でもよい。

【0016】そして加熱手段は電気加熱である構成でもよい。

40 【0017】また加熱手段は蓄熱剤に蓄えられた熱による加熱である構成でもよい。

【0018】さらに自動車においては、請求項1～12のいずれか1項記載のエンジン排気浄化装置を備えた構成とする。

【0019】そしてコジェネレーションシステムにおいては、請求項1～12のいずれか1項記載のエンジン排気浄化装置を備えた構成とする。

【0020】

50 【作用】本発明によれば、エンジンの排気が吸着剤を通過する際に炭化水素が吸着除去され、吸着されずに通過

してきた一酸化炭素を、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒で燃焼させて、その燃焼熱で触媒を昇温させる。一酸化炭素は炭化水素よりも多量に排気中に含有されており、燃焼熱量も大きい。かつ、一酸化炭素の燃焼開始温度は炭化水素よりも低温であるため、容易に燃焼が始まる。構造としては、吸着剤の下流側に一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を配置することになり、そこで一酸化炭素が燃焼する。それにより、排気温度が上昇して排気浄化用触媒で炭化水素が浄化されやすくなる。また、排気浄化用触媒の排気上流部分に一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を追加することにより、排気温度の上昇のみならず、熱伝導によって排気浄化用触媒の昇温が促進される。一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を排気浄化用触媒に混合、あるいは並列に配しても同様に、熱伝導により効率よく排気浄化用触媒の昇温が促進される。

【0021】また、一酸化炭素が効率よく触媒上で燃焼するように排気中に空気を供給することが好ましく、供給空気量は、排気中の一酸化炭素濃度を検出して制御することが理想的である。しかし、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の下流側に酸素センサを設け、触媒出口側の排気中の酸素濃度を検出して、燃焼した後においてもある程度の酸素が含まれるように制御してもよい。また、空気の供給は、エンジン起動直後から、吸着剤に吸着された炭化水素が脱着を終了するまで実施する必要がある。そうすることにより一酸化炭素と脱着炭化水素の両方を効率よく燃焼させて浄化できることになる。

【0022】空気供給装置は一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の上流側に配置すればよい。また、より好ましくは、吸着剤の上流側に配置した方がよい。なぜなら、吸着剤自体にも燃焼活性がある場合があり、その場合には空気を吸着剤の上流側に供給することで、炭化水素が脱着する際に吸着剤で一部を燃焼浄化することができるからである。また、空気と排気の混合状態がよくなるためである。

【0023】

【実施例】本発明の実施例1を図1を参照しながら説明する。

【0024】図1に示すように、ガソリンエンジン1の排気通路2に、排気浄化用触媒として通常自動車に用いられる三元触媒4（容積1.0リットル）を配置し、その上流側に吸着剤3を取付け、排気浄化用触媒と吸着剤の間に、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒5を取付けた。吸着剤は、H型モルデナイト粉末にアルミナゾル及び水を混合してスラリーを調製し、コージェライト製モノリス担体（容積1.0リットル、セル数400/in<sup>2</sup>）にコーティングすることにより作製した。コーティング後、100℃で1時間乾燥し、500℃で3時間焼成した。コーティング、乾燥、及び焼成を繰り返して、H型モルデナイトが合計140g/リットルとなるようにした。一酸化炭素燃焼活性の高い触媒は、0.5wt%のパラジウムを担持したアルミナ触

媒をコージェライト製モノリス担体（容積0.2リットル、セル数400/in<sup>2</sup>）にコーティングすることにより作製した。コーティング後、100℃で1時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。コーティング、乾燥、及び焼成を繰り返して、コーティング量が20wt%になるようにした。

【0025】また、吸着剤の上流側には、可変流量制御弁7を介して空気供給装置6を接続した。一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の排気出口部の排気通路に酸素センサ8を、吸着剤には温度センサ9を取り付けた。温度センサ9及び酸素センサ8からの信号、並びにエンジン回転数から算出した排気流量が制御ユニット10に取り込まれ、これらの信号を基にして、空気供給装置6を制御できるようにした。吸着剤温度が未燃炭化水素の脱着終了温度以上では、空気供給装置は停止され、酸素センサ8の信号により、エンジン吸気空燃比を制御する。

【0026】本実施例では、吸着剤から未燃炭化水素が脱着を開始する前に、一酸化炭素の燃焼熱で触媒温度を活性化温度以上に昇温させることにした。種々の吸着剤について炭化水素吸着能を評価したところ、炭化水素吸着能の高い吸着剤では、一酸化炭素をほとんど吸着しないことがわかった。また、一酸化炭素の排気中の濃度は炭化水素に比べて1桁から2桁高く、一酸化炭素の燃焼熱が炭化水素の約5分の1であることを考慮しても、十分な発熱量が期待できる。そこで、吸着剤を通過した一酸化炭素の燃焼熱により触媒を加熱できれば、排気温度の上昇を待たずに、触媒を活性化温度にまで昇温させることが可能であり、触媒が吸着剤の下流側にあるにもかかわらず、吸着剤温度よりも触媒温度を高温にすることさえ可能と考えられた。低温で一酸化炭素を燃焼させるためには一酸化炭素燃焼活性に優れた触媒を吸着剤の下流側に設ける必要がある。それは従来の三元触媒自身も一酸化炭素燃焼の活性を有しているが、炭化水素、空酸化物の浄化をも果たすために、一酸化炭素の燃焼開始温度は通常の一酸化炭素燃焼専用触媒に比べて高いためである。また、一酸化炭素の燃焼を効率よく進めるため、十分な酸素が必要であり、少なくとも一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の上流側に空気供給装置を設ける必要がある。さらに、供給空気量を制御して、空気供給装置を効率よく動作させるため、排気通路に酸素センサ及び一酸化炭素センサを設けることが好ましい。しかし、現在のところ自動車には酸素センサは付けられているが、一酸化炭素センサを搭載した例はない。従って、エンジン吸気空燃比、エンジン温度及び回転数等から一酸化炭素濃度を推定し、排ガス中の酸素濃度により、供給空気量を制御する方法、または一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の下流側にセンサを配置し、常に未反応酸素が下流側に認められるように空気を供給するようにする方法を取ればよいことになる。

【0027】また、排気中の一酸化炭素濃度はエンジン始動直後は高い値（約6%）を示すが、その後は約1%



前後になる。従って、一酸化炭素の燃焼による触媒の加熱を促進するためには、触媒温度が十分になるまで、吸気空燃比を燃料リッチに維持し、排気中の一酸化炭素濃度を高く維持することが好ましい。酸素センサの出力により、通常空燃比制御を行い、一酸化炭素濃度を高く維持する。触媒の上流側に空気供給装置を配置して空気を供給する際には、排気と空気の混合状態を均一にするためには、吸着剤の上流側に空気供給装置を配置することがより好ましい。

【0028】一酸化炭素燃焼に活性を示す触媒としては、0℃以下でも活性を示す触媒が知られているが、耐熱性、被毒等の問題から、燃焼開始温度の高い材料（たとえば、150℃前後）を使わざるを得ない場合には、この触媒を加熱して、少なくとも燃焼開始温度にまで昇温しなければならない。その方法としては、電気あるいは蓄熱による加熱法がある。この場合、加熱は一酸化炭素の燃焼開始温度まで昇温すれば良く、電気あるいは蓄熱だけで触媒を昇温することに比べると、そのエネルギーは少なくてよいことになる。

【0029】本発明の実施例2を図2を参照しながら説明する。

【0030】図2に示すように、実施例1との相違点は、排気浄化用触媒の排気入口部に一酸化炭素燃焼活性の高い触媒11が設けられていることである。この排気浄化用触媒11の構造を図3に示す。図3の排気入口部に一酸化炭素燃焼活性の高い触媒5が配されており、それ以外は通常の三元触媒4である。一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の容積が0.2リットル、三元触媒が0.8リットルとし、合計容積を1.0リットルとした。一酸化炭素燃焼活性の高い触媒としては、実施例1と同様の方法で作製した。この場合には、酸素センサ8が一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の排気上流側に設けられており、この信号により排気中に十分な酸素が含まれるように、空気供給装置6及び可変流量制御弁7を制御する。この場合にも、吸着剤温度が未燃炭化水素の脱着終了温度以上では、空気供給装置は停止され、酸素センサ8の信号により、エンジン吸気空燃比を制御する。

【0031】本発明の実施例3を説明する。

【0032】図2に示した実施例2の装置を用い、排気浄化用触媒11として実施例2とは異なるものを使用した。すなわち、図4に示すように、三元触媒粉末と一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を混合して、これをコーゼライト製モノリス担体（容積1.0リットル、セル数400/立方メートル）にコーティングした触媒を用いた。製法及び触媒粉末としては、実施例1と同様である。また、他の条件は実施例2と同様である。本発明の実施例4を説明する。

【0033】図2に示した実施例2の装置を用い、排気浄化用触媒11として実施例2及び3とは異なるものを使用した。すなわち、図5に示すように、コーゼライト

ト製モノリス担体（容積1.0リットル、セル数400/立方メートル）において、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を100セル単位でコーティングし、これを等間隔で排気浄化用触媒に設けた。これ以外のセルは通常の三元触媒粉末をコーティングしてある。この場合、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒をコーティングしたセルの全容積が0.1リットルとなるようにした。

【0034】本発明の実施例5を図6を参照しながら説明する。

【0035】図6に示すように、実施例1との相違点は、吸着剤3と一酸化炭素燃焼活性の高い触媒5の間に酸素センサ8及び一酸化炭素センサ12を配したことである。これらのセンサを用いて、供給空気量を制御した。すなわち、一酸化炭素濃度及び酸素濃度を検出し、酸素濃度が常に一酸化炭素が完全に燃焼するのに十分な量になるように、空気を供給した。但し、炭化水素を燃焼させる必要があるため、その分を考慮して過剰の空気を常に供給した。

【0036】本発明の実施例6を説明する。

【0037】図1に示した実施例1の装置を用い、エンジン起動から1分間、吸気空燃比を燃料リッチに制御して、排気に含まれる一酸化炭素濃度を3%以上に維持した。通常の制御ではエンジン始動直後には排気中の一酸化炭素濃度は約6%に達するが、約20秒後には1%前後にまで低下する。これを空燃比制御により3%以上に維持した。その他の制御は実施例1と同様である。

【0038】本発明の実施例7を図7を参照しながら説明する。

【0039】図7に示すように、実施例1との相違点は、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒5が電気によって加熱できる点である。触媒5を電源13により電気加熱する。電源は制御ユニット10に接続されており、また、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒5には温度センサ9'を収付けた。一酸化炭素燃焼活性の高い触媒の温度が一酸化炭素燃焼開始温度より低いとき、電源により触媒に内蔵されたヒータに通電され、燃焼開始温度にまで昇温される。一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を加熱すること以外については、実施例1と同様である。

【0040】本発明の実施例8を図8を参照しながら説明する。

【0041】図8に示すように、実施例1との相違点は、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒5に蓄熱剤14が配置されている点である。蓄熱剤としては、酸化カルシウム（CaO）を用い、触媒温度を上げる場合には、酸化カルシウムに水を添加して、水酸化カルシウム（Ca(OH)<sub>2</sub>）に変化するときの反応熱を利用する。エンジンが定常運転にあるとき、すなわち触媒温度が高いときは、水酸化カルシウムが酸化カルシウムに戻るため、再び触媒温度の昇温に使用できる。制御は、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒に設けられた温度センサ9'により触媒温度を検

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

出し、その温度が一酸化炭素燃焼開始温度よりも低い場合は、蓄熱剤14に水が水供給装置15により供給される。水添加量は昇温すべき温度を制御ユニット10により計算して、水供給装置を制御する。

【0042】なお、本実施例においては、蓄熱剤に化学反応熱を利用したが、熱容量の大きい材料あるいは固体-液体等の相変化の潜熱を使用することも可能である。その場合には、触媒が高温のときに蓄熱剤に熱を蓄えさせ、エンジン停止時の放熱を最小限にするように断熱し、触媒温度の低下を抑制して、再度エンジンを起動する場合においても触媒温度が高いようにする。

【0043】また一酸化炭素の燃焼開始温度は、触媒によって異なるため、触媒によっては一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を加熱する必要がある場合もあり、その際には電気あるいは蓄熱によればよい。電気あるいは蓄熱だけで触媒を加熱することと比較すると、供給エネルギーは少なくてよい。

【0044】比較例1として図1に示した実施例1の装置から一酸化炭素燃焼活性の高い触媒5を取外し、実施例1と同様に制御した。

【0045】次に実施例1から8、並びに比較例1に示したエンジン排気浄化装置の排気浄化性能を比較するため、エンジンベンチによって、コールドスタート試験を実施した。すなわち、停止後少なくとも12時間以上放置したエンジンをを用い、始動、アイドル、加速、60km/h走行を行い、排出される未燃炭化水素を分析した。試験中に排出された全未燃炭化水素量を比較することにより、エンジン排気浄化システムの排気浄化性能を評価した。結果を図9に示す。図の縦軸は比較例1の場合に排出された全未燃炭化水素量を1にしたときの値である。比較例1に比べて、実施例における全炭化水素量が少ないことがわかる。一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を設けたことにより、浄化効率が向上したためと考えられる。

【0046】なお、前記では特に一酸化炭素の燃焼について説明し、触媒については一酸化炭素燃焼活性の高い触媒と記載しているが、実際には炭化水素燃焼活性も高いことが好ましい。それにより、一酸化炭素のみならず、吸着されずに通過してきた炭化水素の燃焼熱をも触媒の昇温に利用できるからである。また、実施例では、

10

20

30

40

ル製モノリス担体を使用してもよく、熱伝導率が高いためさらに効果が大である。

【0047】

【発明の効果】本発明のエンジン排気浄化装置によれば、エンジン起動時大量に排出される未燃炭化水素を吸着剤に吸着させ、吸着されずに通過してくる一酸化炭素を、一酸化炭素燃焼活性の高い触媒で燃焼させて、排気浄化用触媒の温度上昇を促進させ、未燃炭化水素が吸着剤から脱着を開始するまでに、排気浄化用触媒を活性化温度以上の温度に到達させる。これにより、大気に放出される炭化水素量を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1を示す構成図である。

【図2】本発明の実施例2を示す構成図である。

【図3】図2の要部を示す図である。

【図4】図2の要部の他の実施例を示す図である。

【図5】図2の要部の他の実施例を示す図である。

【図6】本発明の実施例5を示す構成図である。

【図7】本発明の実施例7を示す構成図である。

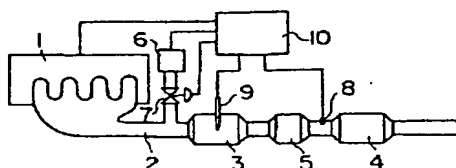
【図8】本発明の実施例8を示す構成図である。

【図9】本発明のそれぞれの実施例と比較例との比較を示す図である。

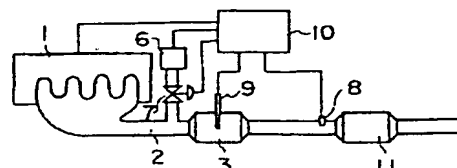
【符号の説明】

- 1 ガソリンエンジン
- 2 排気通路
- 3 吸着剤
- 4 排気浄化用触媒
- 5 一酸化炭素燃焼活性の高い触媒
- 6 空気供給装置
- 7 可変流量制御弁
- 8 酸素センサ
- 9 温度センサ
- 9' 温度センサ
- 10 制御ユニット
- 11 一酸化炭素燃焼活性の高い触媒を含んだ排気浄化用触媒
- 12 一酸化炭素センサ
- 13 電源
- 14 蓄熱剤
- 15 水供給装置

【図1】



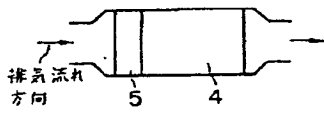
【図2】



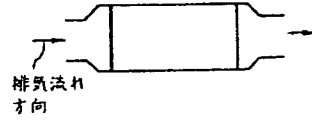
(7)

特開平5-59937

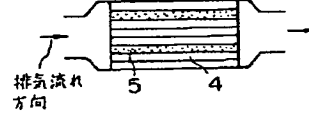
【図3】



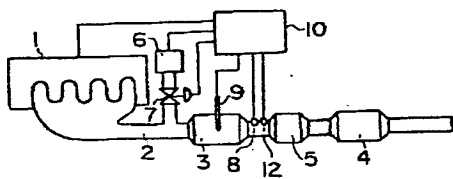
【図4】



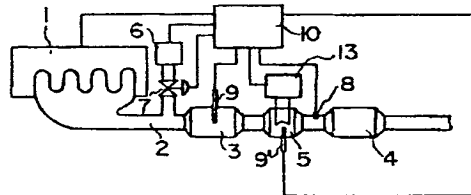
【図5】



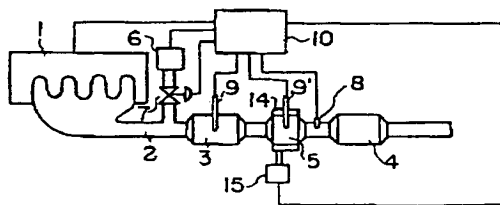
【図6】



【図7】



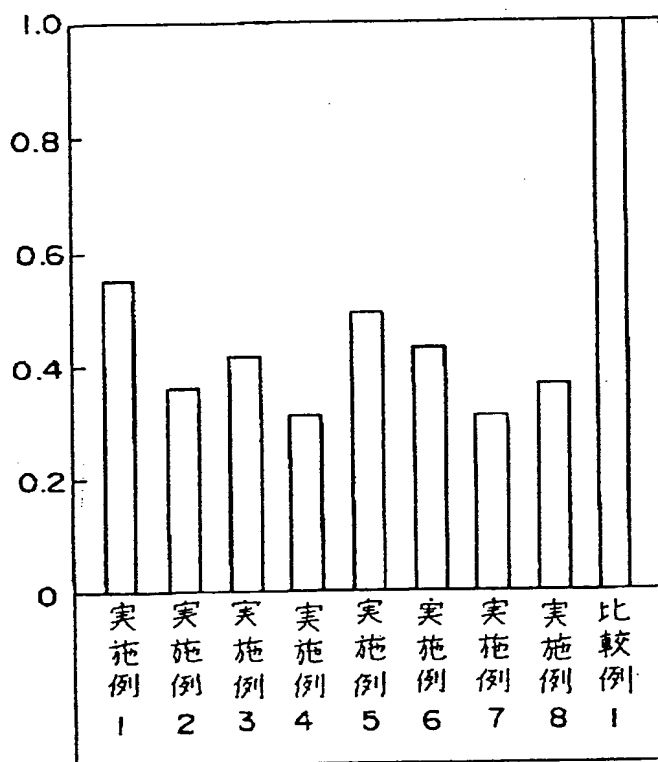
【図8】



(8)

特開平5-59937

【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/24		E 9150-3G		
		L 9150-3G		
3/28	3 0 1	P 9150-3G		
(72) 発明者 渡辺 紀子	(72) 発明者 山下 寿生			
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内			
(72) 発明者 黒田 修	(72) 発明者 宮寺 博			
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内			

(9)

特開平5-59937

(72)発明者 阿田子 武士  
茨城県勝田市大字高場2520番地 株式会社  
日立製作所自動車機器事業部内

(72)発明者 松尾 宣雄  
広島県呉市宝町6番9号 パプコック日立  
株式会社呉工場内